

REGISTRO DE LA
PROPIEDAD INDUSTRIAL

ESPAÑA

⑪ N.º de publicación: ES 2 018 110

⑫ Número de solicitud: 8903445

⑬ Int. Cl.⁵: C07B 35/08
B01J 29/06

⑭

PATENTE DE INVENCION

A6

⑮ Fecha de presentación: 13.10.89

⑯ Fecha de anuncio de la concesión: 16.03.91

⑰ Fecha de publicación del folleto de patente:
16.03.91⑱ Titular/es: Hispano Química S.A.
Pº Zona Franca, 61-67
08004 Barcelona, ES
Consejo Superior de
Investigaciones Científicas⑲ Inventor/es: Corma Canos, Avelino;
Romañach Ferrer, Magali;
Sanchez Alonso, Félix y
Auguet Sangra, Alfonso Carlos

⑳ Agente: Durán Moya, Carlos

㉑ Título: Procedimiento catalítico para la isomerización de un doble enlace en α -olefinas.

㉒ Resumen:

Procedimiento catalítico para la isomerización de un doble enlace en α -olefinas.Aplicable a olefinas C₆-C₂₂ desde la posición alfa al interior, caracterizado por comprender la relación de una o varias α -olefinas con un aluminosilicato conteniendo anillos de 12 miembros con propiedades de electronegatividad controladas para conseguir altas conversiones con poca oligomerización, alquilación o cracking, siendo aplicable dichas olefinas como materia prima para la obtención del correspondiente alcohol o aldehído.

DESCRIPCION

La presente invención se refiere a un procedimiento catalítico para la isomerización de un doble enlace en posición alfa, a posiciones más internas de la molécula olefínica. El catalizador utilizado para esta migración son aluminosilicatos con anillos de doce miembros con acidez controlada.

Existen varios procesos comerciales que permiten la preparación de α -olefina de 12 a 18 átomos de carbono, a partir de olefinas de cadena corta (etileno, propileno, butenos). Las α -olefinas tienen una amplia utilidad comercial como materia prima para la obtención del correspondiente alcohol o aldehído por medio del proceso "DXD". Sin embargo, existen otras aplicaciones industriales que precisan como materia prima olefinas con el doble enlace en posición beta o incluso gamma. Los catalizadores más ampliamente estudiados en isomerización de doble enlace han sido catalizadores ácidos y básicos (H. Pines, "The Chemistry of Catalytic Hydrocarbon Conversions" Academic Press, NY, 1981). Los problemas asociados a estos procesos catalíticos están relacionadas con la existencia de reacciones competitivas que conducen a la formación de polímeros, productos de craqueo y carbón.

Parece obvio que con el fin de controlar la actividad y selectividad, se deberían combinar un estricto control de las propiedades ácido-base y la geometría del catalizador. En este sentido se han llevado a cabo estudios de isomerización de olefinas, aun cuando en la mayoría de los casos estos estudios se han realizado utilizando olefinas de cadena corta (J. Abbot, A. Corm, B.W. Wojciechowski, J. Catal, 92, 398 (1985), US Pat. Nos. 4217240, 4257814, 4272409. Más recientemente zeolitas con anillos de 8 y 10 miembros con superficies silanizadas US Pat. 4727203 han sido utilizadas para isomerizar α -olefinas de cadena larga.

En la presente invención, se describe la preparación y utilización de catalizadores de isomerización basados en zeolitas con anillos de 12 miembros, tales como la Y, Beta, ZSM-20 y ZSM-3, y en los que se ha controlado la acidez superficial.

Así pues, el objetivo de la presente invención es conseguir un proceso de isomerización de doble enlace en olefinas de C_{10} a C_{22} desde la posición al interior, en presencia de un catalizador específico y selectivo que permite la isomerización pero restringe el cracking, alquilación-polimerización, y aromatización. Otro de los objetivos de la presente invención es conseguir catalizadores con las características descritas más arriba y que puedan ser regenerados, a buenos niveles de actividad.

La isomerización del doble enlace en olefinas se lleva a cabo en fase gas o líquido a una temperatura en el rango 80-450°C, a presiones entre 0,5 y 100 atmósferas y tiempos de contacto entre 2 y 120 minutos.

Las condiciones de isomerización preferidas son 80-300°C de temperatura de reacción, presiones entre 0,5 y 20 atmósferas y tiempos de contacto entre 2 y 120 minutos.

Las α -olefinas se isomerizan en presencia de una serie de zeolitas que permiten la entrada de

moléculas con más de 10 átomos de carbono y con unas propiedades de electronegatividad superficial y tamaño de cristal que permiten llevar a cabo la reacción de forma selectiva. Las zeolitas preferidas son Y, ZSM-20, ZSM-3 y Beta, todas ellas con anillos de 12 miembros. Los parámetros de las zeolitas que tienen una influencia determinante sobre la actividad y selectividad son: Relación Si/Al, tamaño de cristal, tipo y cantidad de catión intercambiado. Así, se ha visto que la reacción se puede llevar a cabo con conversiones en α -olefina superiores al 95% y con selectividades a productos deseados superiores al 98% preparando los catalizadores en un rango de relación Si/Al de red entre 1,6 y 40, con tamaños de cristal entre 0,3 y 4μ y en las que parte o todos los cationes originales han sido intercambiados por iones NH_4^+ , Ca^{2+} , tierras raras, y/o combinaciones de ellos.

El proceso se puede llevar a cabo de forma continua o discontinua en fase gas o líquida, contactando el catalizador y, la α -olefina a las condiciones de reacción óptimas.

A continuación se ilustran mediante varios ejemplos las principales propiedades y características de los catalizadores y proceso.

Ejemplo 1

En este ejemplo se muestra la viabilidad de una faujasita de alta relación Si/Al, así como sus propiedades de regeneración.

Los catalizadores utilizados en este ejemplo son una serie de zeolitas Y con relaciones Si/Al variable. El material de partida en todos los casos fue una zeolita NaY con tamaño medio de cristal de 0.8μ y una relación Si/Al=2.4. Esta zeolita de desaluminizó utilizando como agentes desaluminizantes: Vapor, ó $SiCl_4$ y/o $NH_4 F_6$ Si. En todos los casos el Na^+ se intercambió con iones NH_4^+ hasta que el contenido en Na^+ fue del orden del 2% del inicial.

De esta forma 2,00 g. de zeolita en forma de pastillas de 0.25 mm. se añadieron al reactor conteniendo 100 cc de 1-hexadeceno a 220°C y presión atmosférica. Los resultados obtenidos a distintos tiempos de reacción se dan en la Tabla 1.

TABLA 1

Zeolita: NH_4NaY Vol 1-hexadeceno 100 cc		Peso cat.: 2.00g. Temp. reacción 220°	
Relación Si/Al	Tiempo reacción (min.)	Conver- sión %	Sele- tividad
7	2'5	30	99
	15	55	97
	45	92	95
12	2'5	18	99
	15	38	99
	45	50	98
31	2'5	24	99
	15	30	99
	45	75	98

Después de la reacción, el catalizador fue re-

generado en corriente de aire a 550°C durante 3 horas y la reacción repetida, en las mismas condiciones que las descritas previamente. La Tabla 2 muestra como la actividad y selectividad se mantiene incluso después de cuatro ciclos de reacción regeneración.

TABLA 2

Relación Si/Al	N° regen.	Tiempo (min.)	Conversión %	Selectividad
7	1	2'5	25	99
		15	50	98
		45	90	96
	2	2'5	20	99
		15	45	98
		45	85	97
	3	2'5	15	98
		15	40	97
		45	72	97

Ejemplo 2

En este ejemplo se muestra la influencia del catión de intercambio sobre la actividad, selectividad y regenerabilidad.

Los resultados presentados en la Tabla 3 se llevaron a cabo a 220°C, siguiendo el procedimiento de reacción descrito antes, y utilizando relaciones catalizador α -olefina de 2% ó 3%. El material de partida fue la zeolita NaY descrita en el ejemplo 1 y se intercambio con los cationes NH_4^+ , Ca y La^3 siguiendo procedimientos bien conocidos en el arte.

Los resultados obtenidos muestran claramente que existe un óptimo en las muestras NH_4NaY , CaNaY y CaNH_4NaY . La naturaleza, nivel y cantidad total de catión de intercambio.

TABLA 3

Zeolita: NH_4NaY Vol 1-hexadeceno 100 cc		Peso cat.: 2.00g. Temp. reacción 220°	
Intercambio %	Tiempo (min.)	Conversión %	Selectividad
25	2'5	64	98
	15	94	97
	45	96	97
35	2'5	68	98
	15	86	98
	45	90	97
80	2'5	18	99
	15	35	99
	45	50	97
	2'5	45	99

TABLA 3 (Continuación)

Zeolita: NH_4NaY Vol 1-hexadeceno 100 cc		Peso cat.: 2.00g. Temp. reacción 220°	
Intercambio %	Tiempo (min.)	Conversión %	Selectividad
25	15	85	98
	45	93	97
	2'5	47	99
60	15	88	98
	45	93	97

Zeolita: CaNH_4NaY Vol 1-hexadeceno 100 cc		Peso cat.: 4.00g. Temp. reacción 220°	
Intercambio %	Tiempo (min.)	Conversión %	Selectividad
25% Ca 50% NH_4^+	2'5	52	99
	15	80	98
	45	92	97

Ejemplo 3

En el presente ejemplo se ilustra el efecto de la estructura de la zeolita sobre la actividad y selectividad.

Los resultados de la Tabla 4 muestran como otras estructuras abiertas con anillos de 12 miembros son capaces de catalizar adecuadamente la reacción. La zeolitas Beta, ZSM-3 y ZSM-20, después de sintetizadas fueron calcinadas a 550°C para eliminar la base organoamónica, e intercambiarlas con NH_4^+ .

TABLA 4

Zeolita: Beta Vol 1-hexadeceno 100 cc		Peso cat.: 4.00 g. Temp. reacción 220°	
Relación Si/Al	Tiempo (min.)	Conversión %	Selectividad
10'2	2'5	55	99
	15	70	99
	45	96	97
17	2'5	25	99
	15	46	99
	45	55	99
	2'5	20	99
	15	53	99
	45	89	98
	2'5	18	99
	15	30	99
	45	60	99

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento catalítico para la isomerización de un doble enlace en α -olefinas, aplicable a olefinas C₆-C₂₂ desde la posición alfa al interior, **caracterizado** por comprender la relación de una o varias α -olefinas con un aluminosilicato conteniendo anillos de 12 miembros con propiedades de electronegatividad controladas para conseguir altas conversiones con poca oligomerización, alquilación o cracking.

2. Procedimiento catalítico para la isomerización de un doble enlace en α -olefinas, según la reivindicación 1, **caracterizado** porque las condiciones de isomerización son, temperatura de reacción entre 80 y 300°C, presión entre 0.5 y 20 atmósferas, y tiempos de contacto entre 2 y 120 minutos.

3. Procedimiento catalítico para la isomerización de un doble enlace en α -olefinas, según la reivindicación 1, **caracterizado** porque los catalizadores son zeolitas Y, ZSM-20, ZSM-3 y Beta, o mezclas de ellas.

4. Procedimiento catalítico para la isomerización de un doble enlace en α -olefinas, según la reivindicación 1, **caracterizado** por usar como catalizador las zeolitas reivindicadas en 3, y en las que la relación Si/Al de red está comprendida en el rango 1.6 y 40.

5. Procedimiento catalítico para la isomerización de un doble enlace en α -olefinas, según la reivindicación 1, **caracterizado** por usar los catalizadores reivindicados en 3 y 4, en los que los iones originales han sido intercambiados total o parcialmente por metales alcalinotérreos, NH₄⁺, tierras raras, o mezclas de ellos.

6. Procedimiento catalítico para la isomerización de un doble enlace en α -olefinas, según la reivindicación 1, **caracterizado** por usar los catalizadores reivindicados en 3, 4 y 5 en los que el tamaño de cristal se varía entre 0.3 y 4 μ .

7. Procedimiento catalítico para la isomerización de un doble enlace en α -olefinas, según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la distribución de olefinas internas puede alcanzar la del equilibrio termodinámico.